

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/IB2005/003695

International filing date: 07 December 2005 (07.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-315147
Filing date: 28 October 2005 (28.10.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 19 January 2006 (19.01.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/IB 05/3695

(19.01.06)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2005年10月28日

出願番号
Application Number: 特願2005-315147

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

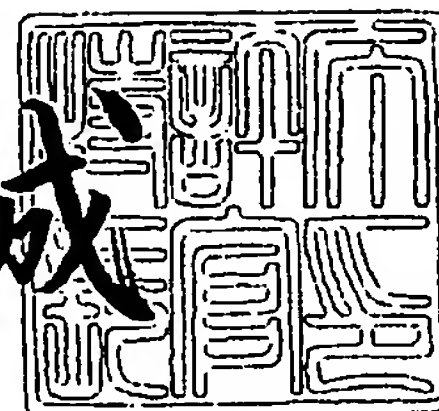
J P 2 0 0 5 - 3 1 5 1 4 7

出願人
Applicant(s): 日産自動車株式会社

2005年11月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中嶋 誠



出証番号 出証特2005-3098246

特願 2 0 0 5 - 3 1 5 1 4 7

ページ: 1/

【書類名】 特許願
【整理番号】 NM05-00135
【提出日】 平成17年10月28日
【あて先】 特許庁長官 中嶋 誠 殿
【国際特許分類】 H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 10/40
H01M 10/04

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 保坂 賢司

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 嶋村 修

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 堀江 英明

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 齋藤 崇実

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 安部 孝明

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 木下 拓哉

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 霧生 直人

【特許出願人】
【識別番号】 000003997
【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】
【識別番号】 100072349
【弁理士】
【氏名又は名称】 八田 幹雄
【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】
【識別番号】 100110995
【弁理士】
【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】
【識別番号】 100114649
【弁理士】
【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004-354526
【出願日】 平成16年12月 7日

出証特 2 0 0 5 - 3 0 9 8 2 4 6

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0301487

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

集電体、前記集電体の一方の面に電氣的に結合した正極、および前記集電体の他方の面に電氣的に結合した負極からなる電極と、

複数の前記電極の間に配置された電解質層とからなるバイポーラ電池において、前記集電体が高分子材料を含むことを特徴とする、バイポーラ電池。

【請求項 2】

前記集電体が導電性粒子をさらに含む、請求項 1 に記載のバイポーラ電池。

【請求項 3】

前記導電性粒子が金属粒子またはカーボン粒子である、請求項 2 に記載のバイポーラ電池。

【請求項 4】

前記高分子材料が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリロニトリル、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、またはこれらの混合物である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のバイポーラ電池。

【請求項 5】

前記高分子材料が導電性高分子である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のバイポーラ電池。

【請求項 6】

前記導電性高分子が、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアクリロニトリル、ポリオキサジアゾール、またはこれらの混合物である、請求項 5 に記載のバイポーラ電池。

【請求項 7】

前記バイポーラ電池の電極取り出しタブが、前記集電体に面接触してなる金属箔である、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のバイポーラ電池。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のバイポーラ電池が複数個接続された組電池。

【請求項 9】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のバイポーラ電池または請求項 8 の組電池を、駆動用電源として搭載する車両。

【請求項 10】

高分子材料を含む集電体インクをインクジェット方式で噴出して集電体を形成する段階を含む、バイポーラ電池の製造方法。

【請求項 11】

高分子材料を含む集電体インクをインクジェット方式で噴出して集電体を形成する段階と、

正極活物質を含む正極インクをインクジェット方式で噴出して正極を形成する段階と、

負極活物質を含む負極インクをインクジェット方式で噴出して負極を形成する段階と、を含む、バイポーラ電池の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 バイポーラ電池およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極、集電体、および負極がこの順序で積層された電極を有するバイポーラ電池に関する。本発明のバイポーラ電池は、例えば、電気自動車等のモータ駆動用電源として用いられる。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護のため二酸化炭素排出量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池の開発が鋭意行われている。二次電池としては、高エネルギー密度、高出力密度が達成できるリチウムイオン二次電池に注目が集まっている。ただし、自動車に適用するためには、大出力を確保するために、複数の二次電池を直列に接続して用いる必要がある。

【0003】

しかしながら、接続部を介して電池を接続した場合、接続部の電気抵抗によって出力が低下してしまう。また、接続部を有する電池は空間的にも不利益を有する。すなわち、接続部の占有体積によって、電池の出力密度やエネルギー密度の低下がもたらされる。

【0004】

この問題を解決するものとして、集電体の両側に正極活物質と負極活物質とを配置したバイポーラ電池が開発されている（例えば、特許文献1参照）。

【特許文献1】 特開2004-95400号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

バイポーラ電池の採用により、電池の出力密度およびエネルギー密度を改善可能であるが、より一層の電池性能の向上が求められている。そこで、本発明の目的は、バイポーラ電池の電池性能を向上させる手段を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、集電体、前記集電体の一方の面に電氣的に結合した正極、および前記集電体の他方の面に電氣的に結合した負極からなる電極と、複数の前記電極の間に配置された電解質層とからなるバイポーラ電池において、前記集電体が高分子材料を含むことを特徴とする、バイポーラ電池である。

【0007】

また本発明は、前記バイポーラ電池が複数個接続された組電池である。

【0008】

また本発明は、前記バイポーラ電池または組電池を、駆動用電源として搭載する車両である。

【0009】

また本発明は、高分子材料を含む集電体インクをインクジェット方式で噴出して集電体を形成する段階を含む、バイポーラ電池の製造方法である。

【0010】

また本発明は、高分子材料を含む集電体インクをインクジェット方式で噴出して集電体を形成する段階と、正極活物質を含む正極インクをインクジェット方式で噴出して正極を形成する段階と、負極活物質を含む負極インクをインクジェット方式で噴出して負極を形成する段階とを含む、バイポーラ電池の製造方法である。

【発明の効果】

【0011】

集電体に高分子材料を含ませることによって、集電体が軽量化し、電池の重量あたりの出力密度を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のバイポーラ電池は、集電体が高分子材料を含むことを特徴とする。図1は、バイポーラ電池の構造を示す概念図である。バイポーラ電池は、集電体10、正極20、電解質層30、負極40、および電流取り出しタブ11が積層した構造を有し、直列に接続される電池間に存在する集電体10が、正極集電体および負極集電体としての双方の機能を果たす電池である。

【0013】

従来、バイポーラ電池の集電体は、アルミニウム箔や銅箔などの金属箔から形成されるのが通常であるが、本発明においては、集電体が高分子材料を含む点に特徴を有する。

【0014】

バイポーラ型でない通常の電池の集電体は、集電体の端部に取り付けられたタブを通じて電荷の受け渡しが行われ、集電体は負極側で発生した電荷をタブに集める、またはタブから供給された電荷を正極側に伝達する機能を有する。したがって、集電体は、電荷が移動する水平方向（面方向）の電気抵抗が低い必要があり、水平方向の電気抵抗を低減するために、ある程度の厚みを有する金属箔が用いられている。このため、電池の重量の増加につながっていた。

【0015】

一方、バイポーラ電池の集電体10においては、通常の電池と異なり、負極40側で発生した電荷は、集電体10の反対側に存在する正極20に直接供給される。このため、電流がバイポーラ電池の構成要素の積層方向に流れ、水平方向への流れを必要としない。したがって、水平方向の電気抵抗を低減するために、必ずしも従来のような金属箔を用いなくてもよい。また、水平方向の電気抵抗が高くてよい場合、集電体の厚さが薄くてもよい。また、最終的に電流を取り出すタブに関しては、集電体と面接触する金属タブを用いることが望ましい。

【0016】

このようなバイポーラ電池特有の事情に鑑み、本発明者らは、高分子材料を含む材料から集電体10を構成することにより、電池特性を損なうことなく、集電体の軽量化が図れ、バイポーラ電池のエネルギー密度を向上させることを見出した。図2Aおよび図2Bは、本発明のバイポーラ電池の集電体10の断面模式図である。集電体10は、高分子材料60により結着性が高められた導電性粒子50（図2A）、または、導電性高分子70（図2B）である。電極間に存在する集電体10においては、電流は集電体10の垂直方向に流れるが、導電性粒子50または導電性高分子70によって垂直方向の導電性が確保される。このため、集電体10の質量を軽減することが可能である。

【0017】

続いて、本発明のバイポーラ電池の構成材料について、詳細に説明する。

【0018】

集電体は、導電性を具えていない高分子材料を含む場合、導電性粒子（導電性フィラーともいう）を当然に含む。導電性粒子は、導電性を有し、電荷移動媒体として用いられるイオンに関して伝導性を有さない材料から選択される。また、導電性粒子は、印加される正極電位および負極電位に耐えうる材料から選択される。具体的には、アルミニウム粒子、SUS粒子、カーボン粒子、銀粒子、金粒子、銅粒子、チタン粒子などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。合金粒子が用いられてもよい。導電性粒子は、前述の形態に限られず、カーボンナノチューブなどを用いることもでき、いわゆるフィラー系導電性樹脂組成物として実用化されているものを用いることができる。

【0019】

集電体における導電性粒子の分布は、均一ではなくてもよく、集電体内部で粒子の分布が変化していてもよい。複数の導電性粒子が用いられ、集電体内部で導電性粒子の分布が

変化してもよく、例えば、正極に接する部分と負極に接する部分とで、好ましい導電性粒子を使い分けてもよい。正極側に用いる導電性粒子としては、アルミニウム粒子、SUS粒子、およびカーボン粒子が好ましく、カーボン粒子が特に好ましい。負極に用いる導電性粒子としては、銀粒子、金粒子、銅粒子、チタン粒子、SUS粒子、およびカーボン粒子が好ましく、カーボン粒子が特に好ましい。カーボンブラックやグラファイトなどのカーボン粒子は電位窓が非常に広く、正極電位および負極電位の双方に対して幅広い範囲で安定であり、さらに導電性に優れている。また、カーボン粒子は非常に軽量なため、質量の増加が最小限になる。さらに、カーボン粒子は、電極の導電助剤として用いられることが多いため、これらの導電助剤と接触しても、同材料であるがゆえに接触抵抗が非常に低くなる。なお、カーボン粒子を導電性粒子として用いる場合には、カーボンの表面に疎水性処理を施すことにより電解質のなじみ性を下げ、集電体の空孔に電解質が染み込みにくい状況を作ることにも可能である。

【0020】

本形態において、集電体は、導電性粒子に加えて、当該導電性粒子を結着させる高分子材料（以下バインダーともいう）を含む。集電体の構成材料としてバインダーを用いることで、導電性粒子の結着性を高め、電池の信頼性を高めることができる。バインダーは、印加される正極電位および負極電位に耐えうる材料から選択される。

【0021】

集電体におけるバインダーの分布は、均一ではなくてもよく、集電体内部でバインダーの分布が変化していてもよい。複数のバインダーが用いられ、集電体内部でバインダーの分布が変化してもよく、例えば、正極に接する部分と負極に接する部分とで、好ましいバインダーを使い分けてもよい。

【0022】

バインダーは、好ましくは、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリイミド（PI）、ポリアミド（PA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、またはこれらの混合物である。これらの材料は電位窓が非常に広く、正極電位および負極電位の双方に対して幅広い範囲で安定であり、接着性を高めることが可能である。また高分子材料を主体とすることで、金属箔で問題となっている金属の析出に対する問題が軽減される。より好ましくは、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンが用いられる。ポリフッ化ビニリデンは信頼性が高く、両電極のバインダーとして用いられることが多いため、それぞれの電極との接着性を高めることが可能である。

【0023】

なお、集電体は、必要に応じて、その他の材料を含んでいてもよい。

【0024】

集電体における、バインダーと導電性粒子との比率は、特に限定されないが、好ましくは、バインダーおよび導電性粒子の合計に対して、2～20質量%の導電性粒子が存在する。十分な量の導電性粒子を存在させることにより、集電体における導電性を十分に確保できる。

【0025】

集電体の空孔率は、好ましくは15%以下である。集電体の空孔率を低く抑えることにより、電解質の染み込みが防止され、また、耐久性が高まる。空孔率の調整は、集電体を作製する際の溶媒量を制御することにより可能である。溶媒量を多くすることにより空孔率を高めることができ、逆に、溶媒量を低くすることにより空孔率を低めることができる。空孔率の下限値は特に限定されないが、集電体の軽量化を考慮すると5%以上とすることが適当である。

【0026】

集電体の厚さについては、特に限定されないが、薄いことが、電池の出力密度を高める

観点からは好ましい。前述のように、バイポーラ電池において、正極および負極の間に存在する集電体は、積層方向に水平な方向の電気抵抗が高くてもよい。集電体の厚さが薄くすることが可能である。具体的には、集電体の厚さは $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、薄い集電体を作製する際には、後述するインクジェット方式を用いることが好ましい。

【0027】

正極および負極の構成については、特に限定されず、公知の正極および負極が適用可能である。電極には、電極が正極であれば正極活物質、電極が負極であれば負極活物質が含まれる。正極活物質および負極活物質は、電池の種類に応じて適宜選択すればよい。例えば、電池がリチウム二次電池である場合には、正極活物質としては、 LiCoO_2 などの $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 系複合酸化物、 LiNiO_2 などの $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 系複合酸化物、スピネル LiMn_2O_4 などの $\text{Li} \cdot \text{Mn}$ 系複合酸化物、 LiFeO_2 などの $\text{Li} \cdot \text{Fe}$ 系複合酸化物などが挙げられる。この他、 LiFePO_4 などの遷移金属トリチウムのリン酸化合物や硫酸化合物； V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 MoO_3 などの遷移金属酸化物や硫化物； PbO_2 、 AgO 、 NiOOH などが挙げられる。場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。

【0028】

負極活物質としては、結晶性炭素材や非結晶性炭素材などの炭素材や、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの金属材料が挙げられる。具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボンなどが挙げられる。場合によっては、2種以上の負極活物質が併用されてもよい。

【0029】

電極は、導電助剤、イオン伝導性高分子、支持塩などの他成分を含んでいてもよい。導電助剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイトなどが挙げられる。導電助剤を含ませることによって、電極で発生した電子の伝導性を高めて、電池性能を向上させる。イオン伝導性高分子としては、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)などが挙げられる。支持塩は、電池の種類に応じて選択すればよい。電池がリチウム電池である場合には、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、などが挙げられる。

【0030】

活物質、リチウム塩、導電助剤などの電極の構成材料の配合量は、電池の使用目的(出力重視、エネルギー重視など)、イオン伝導性を考慮して決定することが好ましい。

【0031】

電解質層は、液体、ゲル、固体のいずれの相であってもよい。電池が破損した際の安全性や液絡の防止を考慮すると、電解質層は、ゲルポリマー電解質層、または全固体電解質層であることが好ましい。

【0032】

電解質としてゲルポリマー電解質層を用いることで、電解質の流動性がなくなり、集電体への電解質の流出をおさえ、各層間のイオン伝導性を遮断することが可能になる。ゲル電解質のホストポリマーとしては、PEO、PPO、PVdF、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(PVdF-HFP)、PAN、PMA、PMMAなどがあげられる。また、可塑剤としては通常リチウムイオン電池に用いられる電解液を用いることが可能である。

【0033】

また、電解質として全固体電解質層を用いた場合も、電解質の流動性がなくなるため、集電体への電解質の流出がなくなり、各層間のイオン伝導性を遮断することが可能になる。全固体電解質層を用いた場合、電解質層からの電解液の浸透のおそれがないため、集電体の空孔率が高くてもよい。

【0034】

ゲルポリマー電解質は、PEO、PPOなどの全固体型高分子電解質に、通常リチウム

イオン電池で用いられる電解液を含ませることにより作製される。PVDF、PAN、PMMAなど、リチウムイオン伝導性をもたない高分子の骨格中に、電解液を保持させることにより作製されてもよい。ゲルポリマー電解質を構成するポリマーと電解液との比率は、特に限定されず、ポリマー100%を全固体高分子電解質、電解液100%を液体電解質とすると、その中間体はすべてゲルポリマー電解質の概念に含まれる。また、全固体電解質は高分子あるいは無機固体などLiイオン伝導性を持つ電解質すべてが含まれる。

【0035】

電解質層中には、イオン伝導性を確保するために支持塩が含まれることが好ましい。電池がリチウム二次電池である場合には、支持塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。PEO、PPOのようなポリアルキレンオキシド系高分子は、前述の通り、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ などのリチウム塩をよく溶解しうる。また、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度が発現する。

【0036】

電池は、直列に、並列に、または直列と並列とに、複数個組み合わせ、組電池を構成してもよい。直列、並列化することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。

【0037】

組電池における電池の数および接続の仕方は、電池に求める出力および容量に応じて決定されるとよい。組電池を構成した場合、素電池と比較して、電池としての安定性が増す。組電池を構成することにより、1つのセルの劣化による電池全体への影響を低減しうる。

【0038】

電池または組電池は、好ましくは、車両の駆動用電源として用いられうる。本発明の電池または組電池を、ハイブリット車や電気自動車に用いた場合、車両の寿命および信頼性を高めうる。ただし、用途が自動車に限定されるわけではなく、例えば、電車に適用することも可能である。

【0039】

続いて、本発明のバイポーラ電池の製造方法について説明する。バインダーおよび導電性粒子からなる集電体を作製する際には、コーティング法を用いることが可能である。例えば、バインダーおよび導電性粒子を含むスラリーを調製し、これを塗布し硬化させる手法が挙げられる。スラリーの調製に用いられるバインダー（高分子材料）および導電性粒子の具体的な形態については上述した通りであるため、ここでは説明を省略する。

【0040】

コーティング法を用いて集電体を作製することも可能であるが、集電体の構成要素を含む集電体インクを調製し、好ましくはインクジェット方式により集電体を作製される。インクジェット方式を用いることによって、均一な厚さの集電体を作製することが可能である。また、インクジェット方式を用いた場合、薄い集電体を作製できるため、電池のエネルギー密度が向上する。インクジェット方式で噴出させる場合には、構成要素の全てを含むインクを噴出させてもよいし、成分の異なる複数のインクを噴出させてもよい。複数のインクを噴出させる態様を用いた場合、成分比の調整が容易である。

【0041】

インクジェット方式とは、液体のインクをノズルから噴出させて、インクを対象物に付着させる印刷方式を意味する。インクジェット方式は、インクを噴出させる方式によって、ピエゾ方式、サーマルインクジェット方式、バブルジェット（登録商標）方式に分類される。

【0042】

ピエゾ方式は、インクを溜めるインク室の底に配置された、電流が流れることによって変形するピエゾ素子の変形によって、インクをノズルから噴出させる方式である。サーマ

ルインクジェット方式は、発熱ヒーターによって、インクを加熱し、インクが気化する際の水蒸気爆発のエネルギーでインクを噴出させる方式である。バブルジェット（登録商標）方式も、サーマルインクジェット方式と同様、インクが気化する際の水蒸気爆発のエネルギーでインクを噴出させる方式である。サーマルインクジェット方式とバブルジェット（登録商標）方式とは、加熱する部位が異なるが、基本的な原理は同じである。

【0043】

インクジェット方式を用いて集電体を作製する場合、薄く均一な集電体を効率よく作製することが可能である。

【0044】

電極インクを準備し、電極もインクジェット方式により作製してもよい。好ましくは、導電性粒子を含む集電体インクをインクジェット方式で噴出して集電体を形成する段階と、正極活物質を含む正極インクをインクジェット方式で噴出して正極を形成する段階と、負極活物質を含む負極インクをインクジェット方式で噴出して負極を形成する段階とを含む製造方法によって、バイポーラ電池が製造される。活物質、および導電助剤といった電極の構成物質を含むインクをインクジェット方式で噴出させて電極を形成する方式を採用すれば、均一かつ薄い電極を製造することが可能である。

【0045】

なお、インクジェット方式は、集電体や電極の作製のみならず、固体電解質層の作製にも適用可能である。

【0046】

以下、インクジェット方式を用いて、固体電解質層を有するバイポーラ電池を製造する方法について説明する。ただし、本発明は、以下の態様に限定されるわけではない。インクジェット方式を用いて作製する際には、集電体インク、正極インク、負極インク、電解質インクを準備して、インクジェット装置を用いてインクを噴出させる。

【0047】

集電体インクに含まれる成分としては、バインダー、導電性粒子、および溶媒が挙げられる。バインダーおよび導電性粒子の具体例については、上述の通りであるため、ここでは説明を省略する。

【0048】

正極インクに含有される成分としては、正極活物質、バインダー、導電助剤、および溶媒が挙げられる。正極インクは、1種であっても、複数であってもよい。バインダーとしては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリイミド（PI）、ポリアミド（PA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、またはこれらの混合物が挙げられる。正極活物質および導電助剤の凝集を防止するために、分散剤が用いられてもよい。分散剤としては、ポリオキシステアリルアミンなどの、分散作用を有する化合物が用いられうる。

【0049】

負極インクに含有される成分としては、負極活物質、バインダー、導電助剤、および溶媒が挙げられる。負極インクは、1種であっても、複数であってもよい。バインダーとしては、正極インクに用いられるのと同様のバインダーが用いられうる。

【0050】

固体電解質層を作製するために用いられる電解質インクに含有される成分としては、固体電解質またはその原料、および溶媒が挙げられる。電解質インク中には、少なくとも固体電解質またはその原料が含有される。原料を用いて、インクジェット方式による塗布後に重合させる製法を採用した場合には、インクの粘度を低く抑えることが可能であり、インクジェット装置における詰まりを防止することができる。

【0051】

各インクの溶媒は、特に限定されないが、例えば、N-メチルピロリドン (NMP)、ジメチルカーボネート (DMC)、アセトニトリルが挙げられる。溶媒の量の増減によって、インクの粘度を制御することが可能である。

【0052】

各インク中に含有される成分の配合比は、特に限定されない。ただし、インクの粘度は、インクジェット方式が適用できる程度に低くあるべきである。その一方、作業効率を向上させる観点からは、含有成分の濃度は高いほど好ましい。粘度を低く保つ方法としては、インクの温度を上昇させる方法が挙げられる。含まれる化合物を、粘度が低くなるように改良してもよい。インクジェット装置に供給される各インクの粘度は、特に限定されないが、好ましくは1~100cP程度である。

【0053】

各インクを準備したら、インクジェット方式によりインクを噴出させて、集電体、電極および固体電解質層を形成する。インクジェット装置のノズルから噴出されるインクの量は、非常に微量であり、しかも、略等体積の量を噴出させることが可能である。したがって、電極インクの付着によって形成される電極および固体電解質層は、非常に薄く、かつ、均一である。また、インクジェット方式を用いれば、集電体、電極および固体電解質層の厚さや形状が、精密に制御されうる。

【0054】

インクジェット装置が採用するインク噴出機構は、ピエゾ方式、サーマルインクジェット方式、バブルジェット (登録商標) 方式のいずれでもよい。集電体、電極および固体電解質層を形成する際には、集電体、電極および固体電解質層の形状を予め決定しておく。コンピュータ上において作成された像に基づいて、集電体、電極および固体電解質層が形成されるようにしておくこと、作業性に優れる。コンピュータを用いた集電体、電極および固体電解質層の形状決定および作製は、一般に広く知られている、コンピュータおよびプリンタを用いた画像作成およびプリントアウトの作業と同様に行うことが可能である。従って、この分野において発達した知見を援用できる点で、本発明は工業的生産の実現が、比較的容易であるといえる。

【0055】

インクジェット装置より噴出される粒子の体積は、好ましくは、1~100ピコリットルの範囲である。噴出される粒子の体積が少なすぎると、振動低減が不十分になる虞がある。一方、噴出される粒子の体積が多すぎても、振動低減が不十分になる虞がある。インクジェット装置を用いて噴出される粒子の体積は、略同一であり、製造される電極および電池は、非常に均一性が高い。

【0056】

インクジェット方式による噴出回数は、集電体、電極および固体電解質層の厚さおよび構成材料の比率に応じて決定されるとよい。1回の印刷では厚さが不足する場合には、同一面に対して、2回以上印刷を繰り返せばよい。つまり、同じインクを、同一の基材に重ねて印刷する。それにより、所望の厚さを有する集電体、電極および固体電解質層が形成される。インクジェット方式で各層を形成する場合には、形成される各層の均一性が非常に高いため、何回も積層させた場合であっても、高い均一性が維持されうる。

【0057】

集電体、正極、固体電解質層、および負極のすべてをインクジェット方式で製造する場合の、インクの塗布手順については特に限定されない。一台のインクジェット装置を用いて、全ての層を作製してもよいし、正極用のインクジェット装置、固体電解質層用のインクジェット装置、および負極用のインクジェット装置を準備し、流れ作業により電池を製造してもよい。

【0058】

電極が形成された後は、乾燥により溶媒が除去される。固体電解質の原料がこの段階までに重合されて固体電解質とならない場合には、重合反応を進行させるとよい。例えば、光重合開始剤がインク中に含まれる場合には、所定の光を照射することにより、原料の重

合反応を進行させるとよい。

【0059】

集電体における導電性粒子の存在はかならずしも必要ではない。高分子自体が導電性を具えていてもよい。すなわち、導電性高分子からなる膜（本明細書中、「導電性高分子」ともいう）を集電体として用いることもできる。

【0060】

導電性高分子は、導電性を有し、電荷移動媒体として用いられるイオンに関して伝導性を有さない材料から選択される。これらの導電性高分子は、共役したポリエン系がエネルギー帯を形成し伝導性を示すと考えられている。代表的な例としては電解コンデンサなどで実用化が進んでいるポリエン系導電性高分子を用いることができる。具体的には、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアクリロニトリル、ポリオキサジアゾール、またはこれらの混合物が挙げられる。特に本発明においては抵抗値に関して必ずしも金属箔と同程度の抵抗値を備える必要がないことから、これらの導電性高分子などを用いることもでき、材料の選択肢が広範囲に亘るという利点がある。

【0061】

集電体における抵抗値に関しては特に限定されるものではないが、好ましくは電池全体の抵抗値に対して、集電体部分における抵抗値が $1/100$ 以下となるように、導電性高分子膜を選定することが望ましい。

【0062】

集電体の厚さについては、特に限定されないが、薄いことが、電池の出力密度を高める観点からは好ましい。前述のように、バイポーラ電池において、正極および負極の間に存在する集電体は、積層方向に水平な方向の電気抵抗が高くてもよい。集電体の厚さが薄くすることが可能である。具体的には、集電体の厚さは $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0063】

図3は本発明に係るバイポーラ電池の外観図である。バイポーラ電池100は、図に示すように長形状の扁平な形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための正極タブ11A、負極タブ11Bが引き出されている。発電要素160はバイポーラ電池100の外装材（たとえばラミネートフィルム）180によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素160は正極タブ11A及び負極タブ11Bを引き出した状態で密封されている。

【0064】

図4は本発明に係る組電池300の外観図である。バイポーラ電池は、複数、直列に又は並列に接続して組電池モジュール250を形成し、この組電池モジュール250をさらに複数、直列に又は並列に接続して組電池300を形成することもできる。図4は、組電池300の平面図（図A）、正面図（図B）、側面図（図C）を示しているが、作成した組電池モジュール250は、バスバーのような電氣的な接続手段を用いて相互に接続し、組電池モジュール250は接続治具310を用いて複数段積層される。何個のバイポーラ電池を接続して組電池モジュール250を作成するか、また、何段の組電池モジュール250を積層して組電池300を作成するかは、搭載される車両（電気自動車）の電池容量や出力に応じて決めればよい。

【0065】

組電池300を、電気自動車400に搭載するには、図5に示したように、電気自動車400の車体中央部の座席下に搭載する。座席下に搭載すれば、車内空間およびトランクルームを広く取ることができるからである。なお、組電池300を搭載する場所は、座席下に限らず、後部トランクルームの下部でもよいし、車両前方のエンジンルームでも良い。以上のような組電池300を用いた電気自動車400は高い耐久性を有し、長期間使用しても十分な出力を提供しうる。さらに、燃費、走行性能に優れた電気自動車、ハイブリッド自動車を提供できる。

【実施例】

【0066】

(実施例1)

1. 正極の作製

正極活物質として LiMn_2O_4 (22 wt %)、導電助剤としてアセチレンブラック (6 wt %)、イオン伝導性高分子としてポリエチレンオキシド (PEO; 18 wt %)、支持塩として $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ (9 wt %)、スラリー粘度調整溶媒として N-メチルピロリドン (NMP; 45 wt %)、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN; 微量) を混合して、正極スラリーを調製した。

【0067】

厚さ $100\mu\text{m}$ の PET フィルムの片面に正極スラリーを塗布し、 110°C で4時間加熱して熱重合を進行させて、硬化させ、正極を得た。

【0068】

また、バイポーラ電池の末端に配置される正極として、 $20\mu\text{m}$ のアルミニウム上に正極スラリーを塗布し、同様に熱重合により硬化させて、アルミニウム上に正極が形成された末端正極を作製した。

【0069】

2. 負極の作製

負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (14 wt %)、導電助剤としてアセチレンブラック (4 wt %)、イオン伝導性高分子として PEO (20 wt %)、支持塩として $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ (1.1 wt %)、スラリー粘度調整溶媒として NMP (51 wt %)、重合開始剤として AIBN (微量) を混合して、負極スラリーを調製した。

【0070】

厚さ $100\mu\text{m}$ の PET フィルムの片面に負極スラリーを塗布し、 110°C で4時間加熱して熱重合を進行させて、硬化させ、負極を得た。

【0071】

また、バイポーラ電池の末端に配置される負極として、 $20\mu\text{m}$ の SUS 上に負極スラリーを塗布し、同様に熱重合により硬化させて、SUS 上に負極が形成された末端負極を作製した。

【0072】

3. 電解質層の作製

イオン伝導性高分子として PEO (64.5 wt %)、支持塩として $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ (35.5 wt %) を準備し、粘度調整溶媒としてアセトニトリルを用い、電解質スラリーを調製した。

【0073】

$50\mu\text{m}$ のギャップを挟んだガラス板の間に電解質スラリーを流し込み、乾燥させることで $40\mu\text{m}$ の電解質層を作製した。

【0074】

4. 集電体の作製

導電性粒子として Au-Ag 微粒子 (平均粒径 $10\mu\text{m}$; 90 wt %)、高分子材料としてポリフッ化ビニリデン (PVdF; 10 wt %) を準備し、粘度調整溶媒として NMP を用い、導電性粒子を含む集電体スラリーを調製した。

【0075】

前記 PET フィルム上に形成された正極の上部に、ドクターブレードにより集電体スラリーを塗布し、集電体スラリーの塗膜にプレスをかけて集電体の膜厚を $30\mu\text{m}$ とした。このときの集電体の空孔率は 25% とした。

【0076】

5. バイポーラ電池の組み立て

作製した末端正極、負極、末端負極、電解質層、および正極-集電体接合体を $120\text{mm} \times 70\text{mm}$ に切断した。そして、末端正極および電解質層を貼り合わせた。次に、PE

Tフィルムから剥がした負極、PETフィルムから剥がした正極-集電体接合体、電解質層を、順次2回積層させ、最後に末端負極を貼り合わせ、3層バイポーラ電池を作製した。末端正極と末端負極にそれぞれAlタブ、Niタブを溶接し、出来上がった電池をアルミラミネート内に真空密封することで電池を完成させた。

【0077】

(実施例2)

導電性粒子としてグラファイト ($5\mu\text{m}$; 90wt%)、高分子材料としてポリフッ化ビニリデン (PVdF; 10wt%) を準備し、粘度調整溶媒としてNMPを用い、カーボン粒子を含む集電体スラリーを調製した。この集電体スラリーを用いて、カーボン粒子 (グラファイト) からなる集電体を形成した以外は、実施例1と同様にしてバイポーラ電池を作製した。

【0078】

(比較例1)

厚さ $30\mu\text{m}$ のSUS箔の片面に実施例1で用いた正極スラリーを塗布し、 110°C で4時間加熱して熱重合を進行させて、硬化させ、正極-集電体接合体を得た。次に、SUS箔の裏面に実施例1で用いた負極スラリーを塗布し、乾燥させ、正極、集電体、および負極が積層された、正極-集電体-負極接合体を得た。

【0079】

作製した接合体を $120\text{mm} \times 70\text{mm}$ に切断した。そして、実施例1で用いた末端正極および電解質層を貼り合わせた。次に、正極-集電体-負極接合体、および電解質を順次2回積層させ、最後に末端負極を貼り合わせ、3層バイポーラ電池を作製した。末端正極と末端負極にそれぞれAlタブ、Niタブを溶接し、出来上がった電池をアルミラミネート内に真空密封することで電池を完成させた。

【0080】

(評価1)

実施例1、実施例2、および比較例1のそれぞれの電池に対して、充放電試験を行った。実験は 0.5mA の電流で 8.1V まで定電流充電 (CC) し、その後定電圧で充電 (CV) し、あわせて10時間充電した。その後 1mA 程度で5秒間放電を行い、そのときの電圧から電池の内部抵抗を計測した。評価は、比較例1の電池の内部抵抗を100%としたときの比率で示した。また、電池の重さを測定し、比較例1の電池の重さを100%としたときの実施例1~2の重さを計測した。結果を表1に示す。

【0081】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
電池の内部抵抗	42%	60%	100%
電池の質量	90%	84%	100%

【0082】

比較例1と実施例1および2とを比較すると、比較例の抵抗値が大きいことがわかる。この事実からは、集電体を導電性粒子で形成することにより、電極と集電体との間の電子抵抗が低減することが示唆される。詳しいメカニズムは明らかではないが電極内の導電助剤との接触が、微粒子を用いた場合には良好であるためと考えられる。また、集電体を導電性粒子から形成することにより、軽量化が測れ、出力密度を向上させることがわかる。

(実施例3)

1. 正極インクの作製

正極活物質として LiMn_2O_4 (85wt%)、導電助剤としてアセチレンブラック (5wt%)、バインダーとしてPVdF (10wt%) を準備した。スラリー粘度調整溶媒としてNMPを用いて、インクの粘度を調節した。

【0083】

なお、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム上に上記正極スラリーをインクジェットにより塗布し、乾燥させることにより、末端正極を作製した。

【0084】

2. 負極インクの作製

負極活物質としてハードカーボン(90wt%)、バインダーとしてPVdF(10wt%)を準備した。スラリー粘度調整溶媒としてNMPを用いて、インクの粘度を調節した。

【0085】

なお、厚さ $20\mu\text{m}$ の銅上にインクジェットにより上記負極スラリーを塗布し、乾燥させることにより、末端負極を作製した。

【0086】

3. 電解質インクの作製

電解液としてPC-EC 1MLiBETI(90wt%)、ホストポリマーとしてHFPコポリマーを10%含むPVdF-HFP(10wt%)を準備した。スラリー粘度調整溶媒としてジメチルカーボネート(DMC)を用いて、インクの粘度を調節した。

【0087】

4. 集電体インクの作製

導電性粒子としてカーボン粒子であるグラファイト(平均粒径 $0.8\mu\text{m}$; 90wt%)、バインダーとしてPVdF(10wt%)を準備し、粘度調整溶媒としてNMPを用い、金属微粒子を含む集電体インクを調製した。

【0088】

5. バイポーラ電池の作製

$120\text{mm}\times 70\text{mm}$ にカットした末端正極をインクジェット塗布装置にセットし、インクジェットにより電解質インクを塗布し乾燥させ、電解質層を形成した。

【0089】

インクジェット方式によるインクの塗布は、以下の手順により行った。なお、インクの溶媒により、インクジェットプリンターのインク導入部分にあるプラスチック部品が溶解する問題を防止するため、インク導入部分にある部品を金属製の部品と交換し、インク溜から直接金属部品にインクを供給させた。また、インク中の活物質が沈殿することを防止するため、インク溜りを常に回転翼を用いて攪拌した。

【0090】

インクジェットプリンターは、市販のコンピューターおよびソフトウェアによって制御された。インクの塗布は、コンピューター上で作成したパターンを、インクジェットプリンターを用いて印刷することによって作製された。なお、金属箔に塗布する場合には、金属箔を直接プリンタに供給する事は困難だったので、A4版上質紙にこれらを貼り付け、これをプリンタに供給し、印刷した。

【0091】

電解質層を形成した後、負極インクをインクジェットで塗布し乾燥させ、負極を形成した。次に、集電体インクをインクジェットにより塗布し乾燥させることで $30\mu\text{m}$ の集電体(空孔率14%)を形成した。さらに、正極インクを塗布し、正極末端-電解質層-負極層-集電体層-正極層形成した。これを2回繰り返し最後に末端負極を貼り合わせることで3層バイポーラ電池を作製した。末端正極と末端負極にそれぞれAlタブ、Niタブを溶接し、出来上がった電池をアルミラミネート内に真空密封することで電池を完成させた。

【0092】

(実施例4)

形成された集電体のプレス度合いを変化させた以外は、実施例3と同様の手順により、空孔率が11%である集電体を有するバイポーラ電池を作製した。

【0093】

(実施例5)

形成された集電体のプレス度合いを変化させた以外は、実施例 3 と同様の手順により、空孔率が 16% である集電体を有するバイポーラ電池を作製した。

【0094】

(比較例 2)

厚さ 30 μ m の SUS 箔の片面に実施例 3 で用いた正極スラリーをインクジェットで塗布し、乾燥させることで、正極-集電体接合体を得た。次に、SUS 箔の裏面に実施例 3 で用いた負極スラリーをインクジェットで塗布し、乾燥させ、正極、集電体、および負極が積層された、正極-集電体-負極接合体を得た。

【0095】

作製した接合体を 120 mm \times 70 mm に切断した。そして、実施例 3 で用いた末端正極をインクジェット塗布装置にセットし、インクジェットにより電解質インクを塗布し乾燥させ、電解質層を形成した。次に、正極-集電体-負極接合体を重ね、正極上にインクジェットにより電解質インクを塗布し乾燥させ、電解質層を形成した。さらに同じことを順次 2 回行い、最後に末端負極を貼り合わせ、3 層バイポーラ電池を作製した。末端正極と末端負極にそれぞれ Al タブ、Ni タブを溶接し、出来上がった電池をアルミラミネート内に真空密封することで電池を完成させた。

【0096】

(評価 2)

実施例 3 ~ 5、および比較例 2 のそれぞれの電池に対して、充放電試験を行った。実験は 0.5 mA の電流で 12.6 V まで定電流充電 (CC) し、その後定電圧で充電 (CV) し、あわせて 10 時間充電した。その後 1 mA 程度で 5 秒間放電を行い、そのときの電圧から電池の内部抵抗を計測した。評価は、比較例 2 の電池の内部抵抗を 100% としたときの比率で示した。また、電池の重さを測定し、比較例 2 の電池の重さを 100% としたときの実施例 3 ~ 5 の重さを計測した。結果を表 2 に示す。

【0097】

また、実施例 3 および 4 の電池に対して、充放電サイクル試験を行った (12.6 ~ 7.5 V、10 mA (CC))。各電池は、50 サイクルを超えても電圧を維持し、良好なサイクル特性を示した。

【0098】

【表 2】

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2
空孔率	14%	11%	16%	—
電池の内部抵抗	86%	84%	82%	100%
電池の質量	85%	84%	83%	100%

【0099】

実施例 3 ~ 5 および比較例 2 からは、比較例の抵抗値が大きいことがわかる。この事実からは、集電体を導電性粒子で形成することにより、電極と集電体との間の電子抵抗が低減することが示唆される。詳しいメカニズムは明らかではないが、前述の通り、電極内の導電助剤との接触が、微粒子を用いた場合には良好であるためと考えられる。また、集電体を導電性粒子から形成することにより、軽量化を測ることができ、出力密度を向上させることがわかる。

【0100】

(実施例 6)

1. 正極の作製

正極活物質として LiMn_2O_4 (22 wt%)、導電助剤としてアセチレンブラック (6 wt%)、イオン伝導性高分子としてポリエチレンオキシド (PEO; 18 wt%)、支持塩として $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ (9 wt%)、スラリー粘度調整溶媒として N-メチルピロリドン (NMP; 45 wt%)、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN; 微量) を混合して、正極スラリーを調製した。

【0101】

2. 負極の作製

負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (14 wt%)、導電助剤としてアセチレンブラック (4 wt%)、イオン伝導性高分子としてPEO (20 wt%)、支持塩として $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ (11 wt%)、スラリー粘度調整溶媒としてNMP (51 wt%)、重合開始剤としてAIBN (微量)を混合して、負極スラリーを調製した。

【0102】

3. 電解質層の作製

電解液としてPC-EC 1M LiPF_6 (90 wt%)、ホストポリマーとしてHFPコポリマーを含む10%含むPVdF-HFP (10 wt%)、粘度調整溶媒としてDMCを混合して、電解質スラリーを調整した。

【0103】

4. 集電体の作製

集電体として、以下の導電性高分子膜を準備した。

【0104】

導電性高分子膜1: ポリプロピレンを高分子材料として、Au微粒子材料を導電性粒子として用いた。

【0105】

導電性高分子膜2: ポリイミドを高分子材料として、Au微粒子材料を導電性粒子として用いた。

【0106】

導電性高分子膜3: ポリプロピレンを高分子材料として、カーボン微粒子を導電性粒子として用いた。

【0107】

導電性高分子膜4: ポリイミドを高分子材料として、カーボン微粒子を導電性粒子として用いた。

【0108】

導電性高分子膜5: ポリプロピレンを高分子材料として、カーボン微粒子を導電性粒子として用いた。

【0109】

導電性高分子膜6: ポリプロピレンを高分子材料として、カーボン微粒子を導電性粒子として用いた。

【0110】

導電性高分子膜7: ポリプロピレンを高分子材料として、カーボン微粒子を導電性粒子として用いた。

【0111】

導電性高分子膜8: ポリプロピレンを高分子材料として、カーボン微粒子を導電性粒子として用いた。

【0112】

導電性高分子膜9: ポリアニリンフィルム (30 μm 厚さ) を導電性高分子膜として用いた。

【0113】

比較例3: 金属箔であるSUS箔を用いた。

【0114】

導電性高分子膜1~9および比較例3のいずれも、縦140 mm、横90 mm、30 μm 厚さのサイズとした。

【0115】

導電性高分子膜の厚み方向の体積抵抗を測定した結果、以下の通りであった。

【0116】

【表 3】

集電体	厚み方向の体積抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)
導電性高分子膜 1	1×10^{-2}
導電性高分子膜 2	1×10^{-2}
導電性高分子膜 3	1×10^{-1}
導電性高分子膜 4	1×10^{-1}
導電性高分子膜 5	1×10^3
導電性高分子膜 6	1×10^2
導電性高分子膜 7	1×10
導電性高分子膜 8	1
導電性高分子膜 9	1×10^{-4}

【0117】

導電性高分子膜 1～9 を比較すると、例えば導電性高分子膜 3 と 5 のように同じ成分であっても、その配合比により抵抗が異なると推測される。

【0118】

5. バイポーラ電池の組み立て

集電箔（導電性高分子膜 1～9 および比較例 2）の片面にドクターブレードにより正極スラリーを塗布して乾燥させた。片面に正極材料を塗布した集電箔の反対の面にドクターブレードにより負極スラリーを塗布して乾燥させた。このようにして集電体の両面にそれぞれ正極、負極が塗布されたバイポーラ電極に加熱ロールプレスを行った。

完成した双極型電極は、 $120 \times 70 \text{ mm}$ の電極部と周辺部 10 mm のシールしろを備えた、 $140 \times 90 \text{ mm}$ のバイポーラ電極であり、正極層、集電箔、負極層の厚さはそれぞれ $30 \mu\text{m}$ であり、 $90 \mu\text{m}$ 厚のバイポーラ電極となった。また、バイポーラ電極の外側の層に用いるために、正極層のみ、負極層のみを塗布した集電箔を同様の手順で別途作製した。

【0119】

ポリプロピレン製の多孔質フィルムセパレータ $20 \mu\text{m}$ の両面に前記電解質液を染み込ませてDMCを乾燥させることでゲルポリマー電解質層を得た。

【0120】

前述の正極層のみ塗布した集電箔の上にゲルポリマー電解質層のせ、集電箔のシールしろに幅 12 mm のPE製フィルムをおきシール材とした。同様にバイポーラ電極を4層、ポリマー電解質層4層を順次積層し、最後に負極層のみを塗布した集電箔を負極面を下向きに積層することで、5層のバイポーラ電池を得た。

【0121】

5層のバイポーラ電極を 0.2 MPa 、 160°C 、5秒間の条件で熱プレス機にかけ、電解質層とバイポーラ電極との界面の解消を行い、さらに1時間程度加熱することでシール材によるシールを行った。

【0122】

このようにして得られた5層のバイポーラ電極の両面から電流取り出し用の $130 \times 80 \text{ mm}$ の $100 \mu\text{m}$ 厚のA1板を配置して挟み込むことでバイポーラ電池を完成させた。なおA1板にはさらに $30 \times 50 \text{ mm}$ 幅の電流取り出し用の端子を設けた。

【0123】

このバイポーラ電池をアルミラミネート層で電流取り出し端子が露出するように真空密封してバイポーララミネート電池を完成させた。

【0124】

(評価)

導電性高分子膜 1～9、比較例 3 それぞれの電池で充放電試験を行った。実験は 0.5 mA の電流で 12.5 V まで定電流充電 (CC) し、その後定電圧で充電 (CV) し、あわせて 10 時間充電した。

【0125】

電池の重量を測定し、比較例 3 の電池の重量を 100% としたときの実施例 1～9 の重量を算出した。結果を表 4 に示す。

【0126】

【表 4】

集電体	電池の重さ
導電性高分子膜 1	76%
導電性高分子膜 2	79%
導電性高分子膜 3	70%
導電性高分子膜 4	74%
導電性高分子膜 5	69%
導電性高分子膜 6	69%
導電性高分子膜 7	70%
導電性高分子膜 8	70%
導電性高分子膜 9	72%
比較例 3	100%

【0127】

1 mA で 5 秒間放電を行い、その時の電圧から電池の内部抵抗を計測し、導電性高分子膜 1 の内部抵抗を 100% としたときの抵抗値を表 5 に示す。

【0128】

【表 5】

集電体	内部抵抗
導電性高分子膜 1	100%
導電性高分子膜 2	105%
導電性高分子膜 3	102%
導電性高分子膜 4	99%
導電性高分子膜 5	121%
導電性高分子膜 6	108%
導電性高分子膜 7	103%
導電性高分子膜 8	101%
導電性高分子膜 9	92%
比較例 3	125%

【0129】

導電性高分子膜の厚み方向の抵抗値の比率、つまり電池全体の抵抗値に対する導電性高分子膜の厚み方向の抵抗値の比 (集電体部分の抵抗/電池全体の抵抗) の値を表 6 に示す。なお比較例 3 に関しては、ほとんどゼロに等しいため省略した。

【0130】

【表 6】

集電体	電池全体の抵抗値に対する導電性 高分子膜の厚み方向の抵抗値の比
導電性高分子膜 1	1/1000000
導電性高分子膜 2	1/1000000
導電性高分子膜 3	1/100000
導電性高分子膜 4	1/100000
導電性高分子膜 5	1/10
導電性高分子膜 6	1/100
導電性高分子膜 7	1/1000
導電性高分子膜 8	1/1000
導電性高分子膜 9	1/10000000

【0131】

表 4 から集電体に導電性高分子膜を用いたものの方が軽く、これにより重量あたりの出力密度は従来の金属集電体を用いたものよりも向上する。これは実施例 1 および実施例 2 と同様である。またカーボン粒子が一番顕著に軽量に寄与している。

【0132】

表 5 から集電体に導電性高分子膜を用いたものの方が内部抵抗が低く、従来の金属集電体を用いたものよりも向上することが示される。これも実施例 1 および 2 と同様であり、詳しいメカニズムは明らかではないが電極内の導電助剤との接触が、導電性粒子および高分子材料を用いた場合には良好であるためと考えられる。さらに、導電性高分子膜 1～9 を比較すると導電性高分子自体を集電体として用いると抵抗値が低くなる（導電性高分子膜 9）。詳しいメカニズムは明らかではないが電極材料の導電材との接触が導電性高分子自体を用いた場合の方が、導電性粒子の点接触に対してさらに良好であったためと考えられる。

【0133】

表 6 から電池抵抗に対する集電体の抵抗は非常に小さく、高分子材料を用いた場合でも電池性能に大きな影響を与えないことがわかる。ましてや接触抵抗の低減により電池出力は向上する。ただし、抵抗値が電池全体の $1/10$ 程度を占めるようになると電池の内部抵抗に対して無視できる値ではなくなり、電池の出力は低下する傾向となる。したがって $1/100$ 以下のものを選択するのが望ましいと考えられる。

【0134】

また、空孔率に関しては高分子材料を主成分としているため顕著な空孔はほとんど存在せず、電解液の染み出しに関してはその問題を生じないと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0135】

本発明のバイポーラ電極は、リチウム二次電池などの電池に用いられる。リチウム二次電池の好ましい用途としては、車両が挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【0136】

【図 1】 バイポーラ電池の構造を示す概念図である。

【図 2 A】 本発明のバイポーラ電池の集電体の好ましい一形態を示す断面模式図である。

【図 2 B】 本発明のバイポーラ電池の集電体の他の好ましい一形態を示す断面模式図である。

【図 3】 本発明のバイポーラ電池の外観図である。

【図4】本発明の組電池の外観図である。

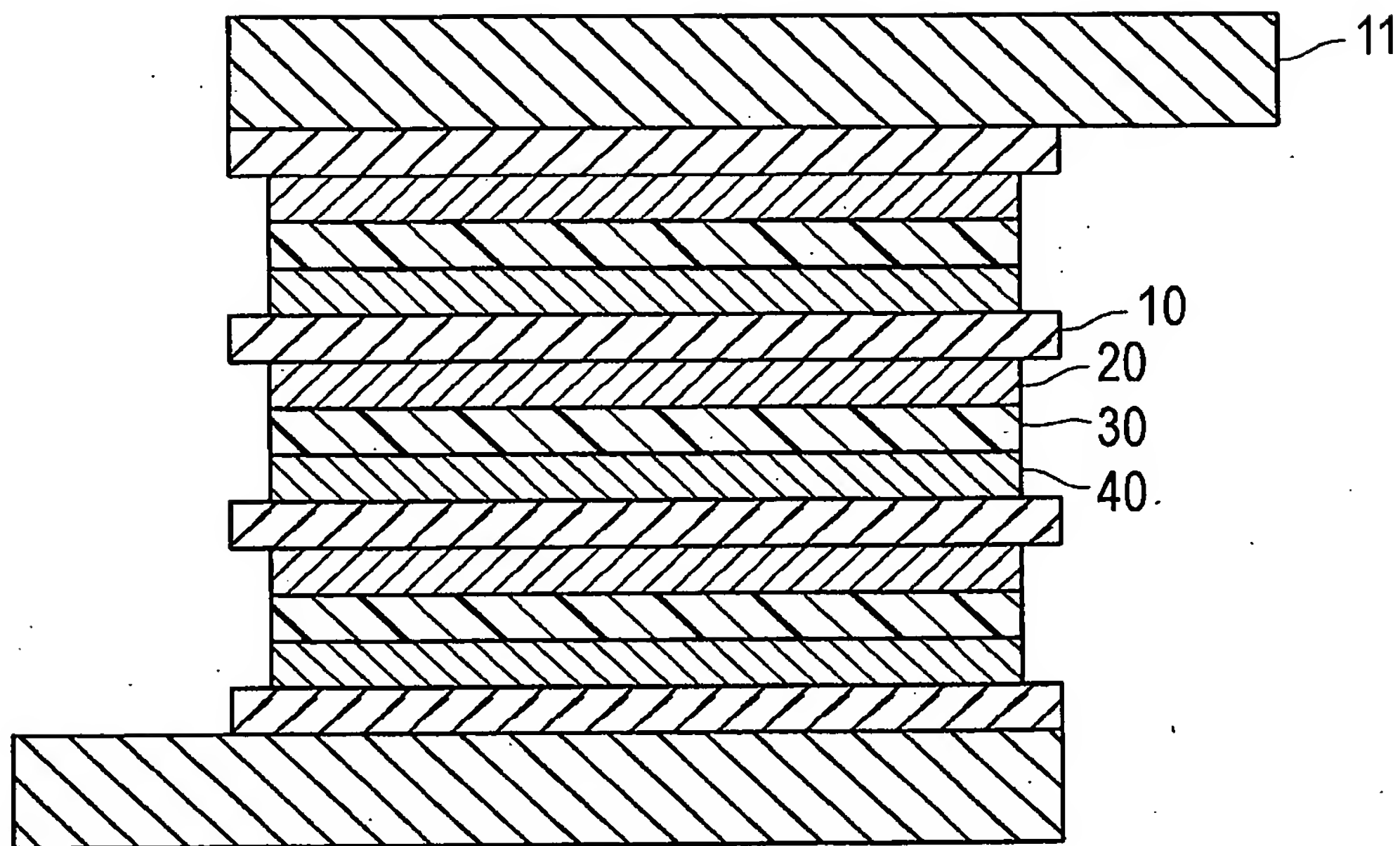
【図5】本発明の組電池を搭載した車両の概念図である。

【符号の説明】

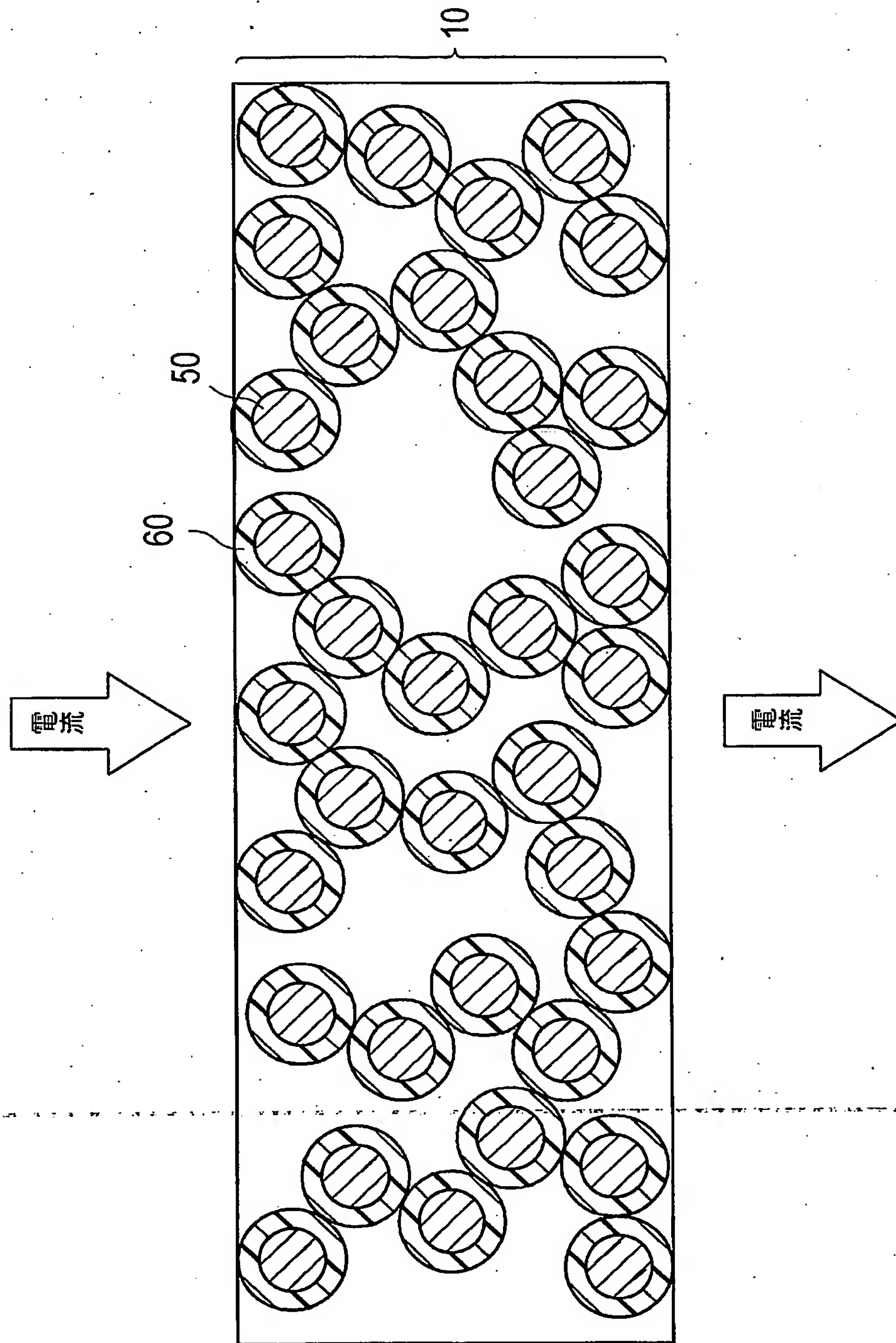
【0137】

10…集電体、11…電極タブ、11A…正極タブ、11B…負極タブ、20…正極、30…電解質層、40…負極、50…導電性粒子、60…高分子材料、70…導電性高分子膜、100…バイポーラ電池、160…発電要素、180…外装材、250…組電池モジュール、300…組電池、310…接続治具、400…電気自動車。

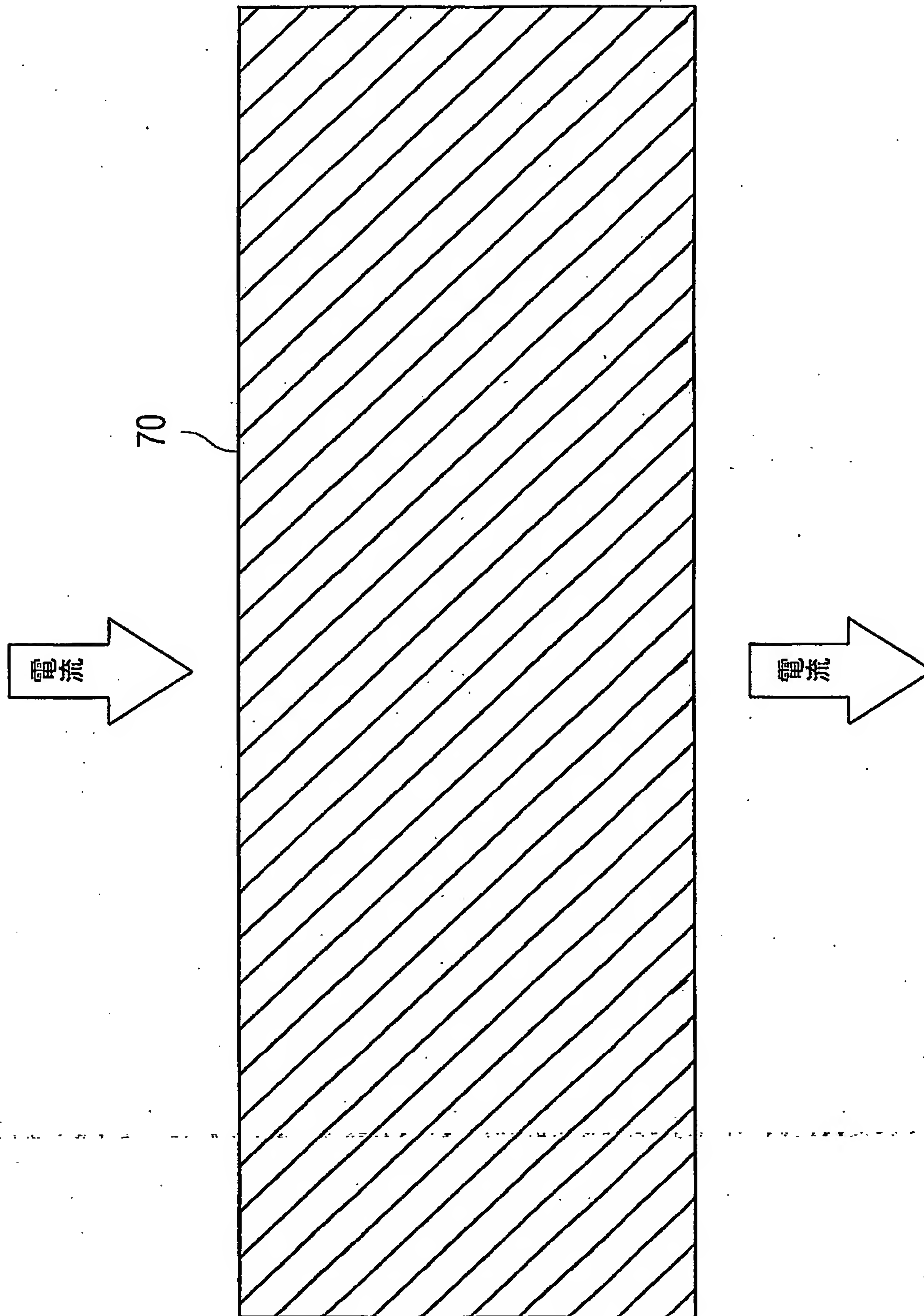
【書類名】 図面
【図 1】



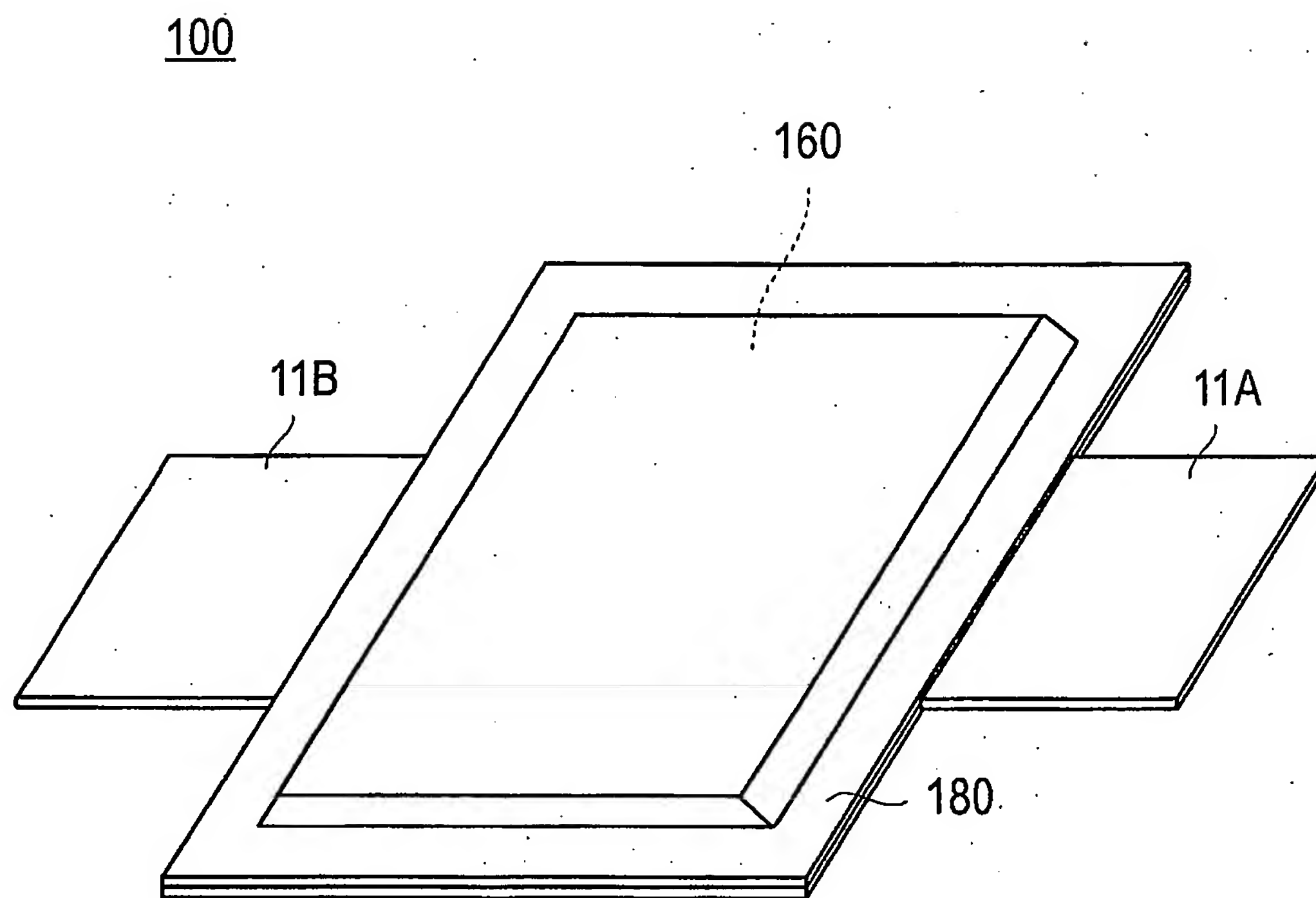
【図 2 A】



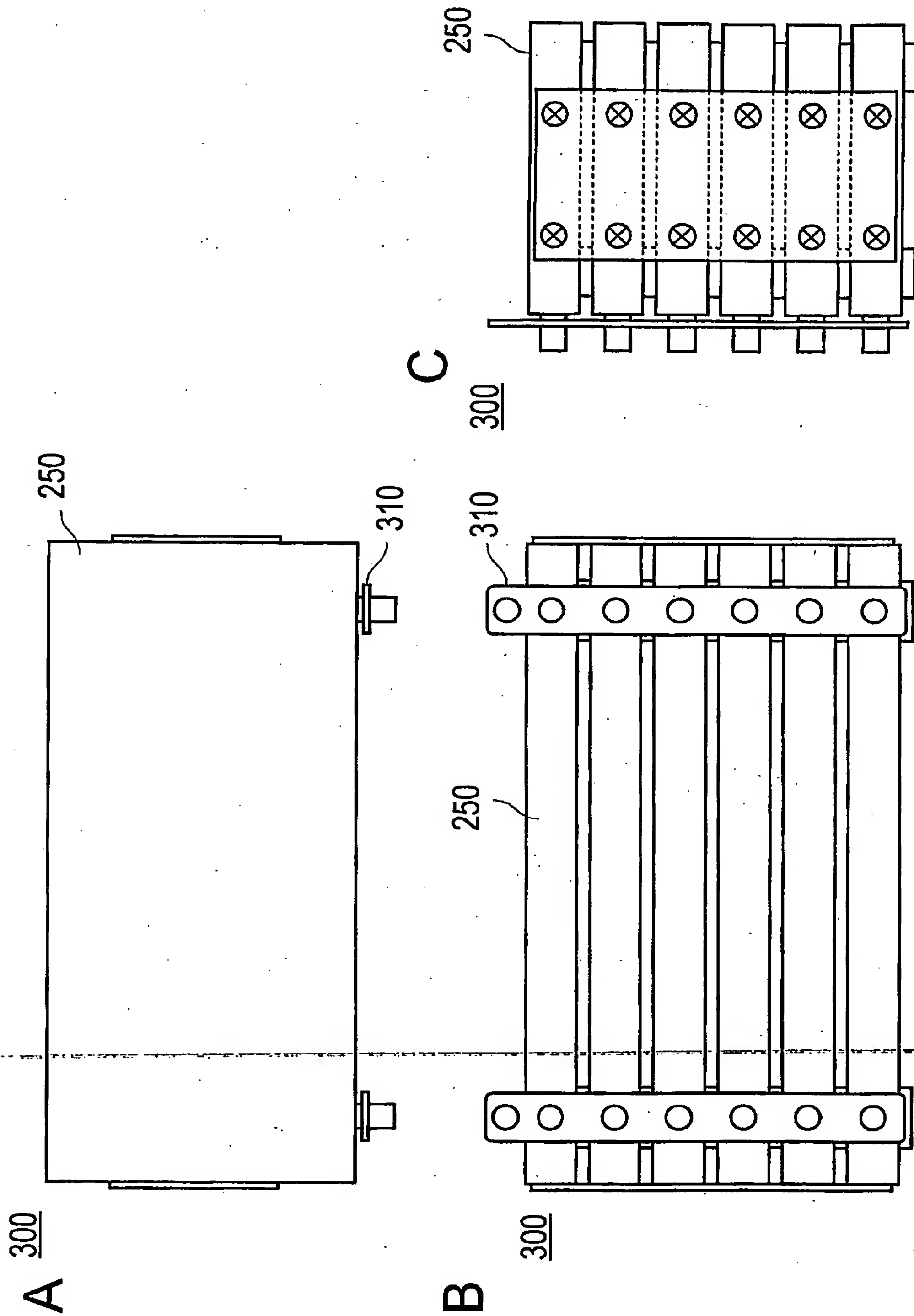
【図 2 B】



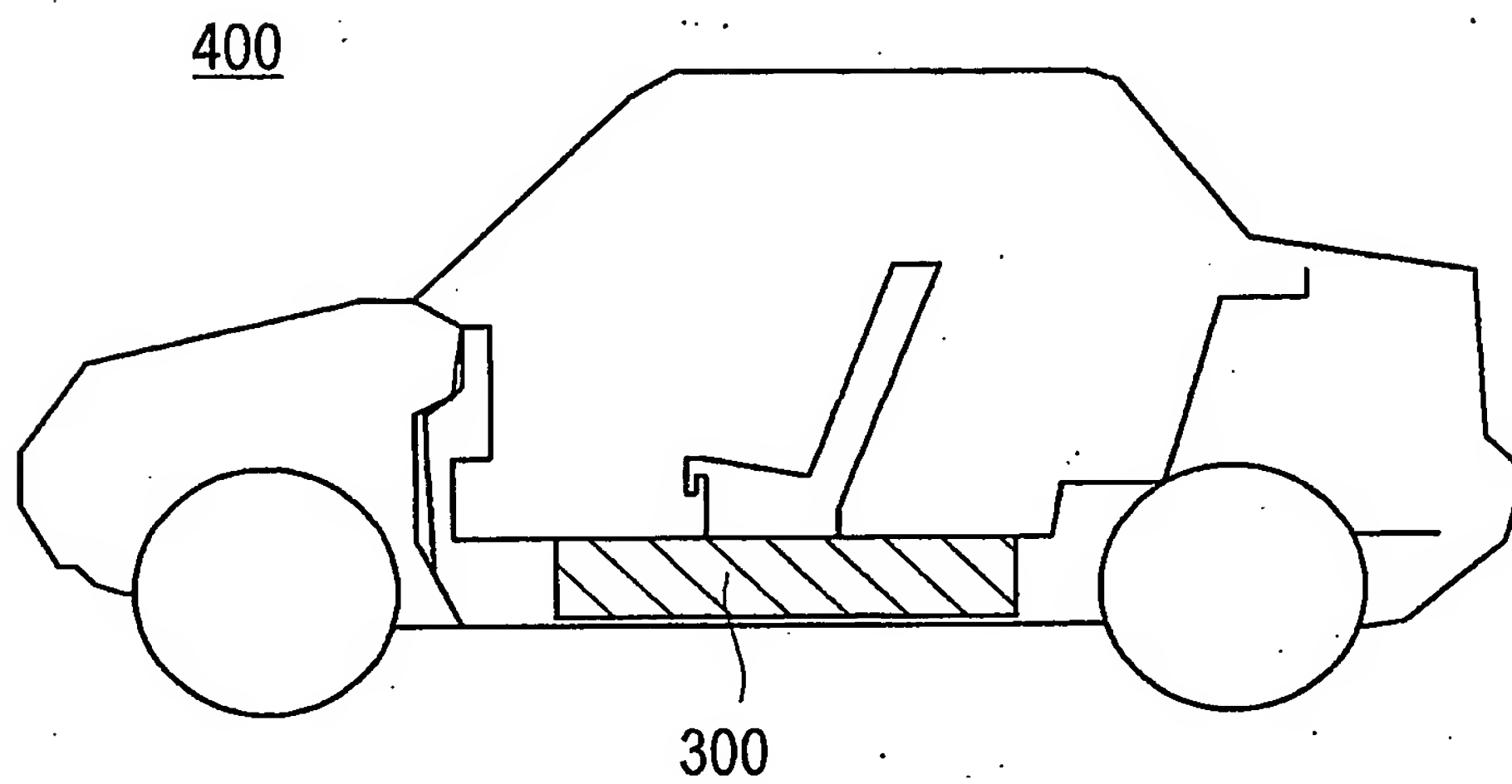
【図 3】



【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 バイポーラ電池の電池性能を向上させる手段を提供する。

【解決手段】 集電体 1 0、前記集電体 1 0 の一方の面に電気的に結合した正極 2 0、および前記集電体 1 0 の他方の面に電気的に結合した負極 3 0 からなる電極と、複数の前記電極の間に配置された電解質層 4 0 とからなるバイポーラ電池において、前記集電体 1 0 が高分子材料を含むことを特徴とする、バイポーラ電池である。

【選択図】 図 1

特願 2005-315147

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2005-315147
受付番号	50501982470
書類名	特許願
担当官	楠本 眞 2169
作成日	平成 17 年 11 月 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000003997
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地
【氏名又は名称】	日産自動車株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100072349
【住所又は居所】	東京都千代田区二番町 11 番地 9 ダイアパレス 二番町
【氏名又は名称】	八田 幹雄

【選任した代理人】

【識別番号】	100110995
【住所又は居所】	東京都千代田区二番町 11 番地 9 ダイアパレス 二番町 八田国際特許事務所
【氏名又は名称】	奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】	100114649
【住所又は居所】	東京都千代田区二番町 11 番地 9 ダイアパレス 二番町 八田国際特許事務所
【氏名又は名称】	宇谷 勝幸

特願2005-315147

出願人履歴情報

識別番号

[000003997]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住所

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

氏名

日産自動車株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.